⑲日本国特許庁(JP)　⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)　平1−283386

⑤1Int.Cl.⁴	識別記号	庁内整理番号	㊸公開　平成1年(1989)11月14日
C 23 C 22/60		8520−4K	
22/67		8520−4K	

審査請求　未請求　請求項の数 14　(全5頁)

㊹発明の名称　金属表面処理組成物および保護皮膜形成方法

㉑特　願　平1−24094
㉒出　願　平1(1989)2月3日
優先権主張　㉜1988年2月8日㉝イギリス(GB)㉞8802788

㉗発明者　ジョージ　レオナード　ヒギンス　イギリス国、バークシヤー、ウインザー、ワード　ロイヤル、アスロン　スクエア　29
㉛出願人　ブレント　ケミカルス　インターナショナル　ピーエルシー　イギリス国、エスエルオー　9ジエイジエイ　バツキンガムシヤー、アイバー、リツジウエイ　(番地なし)
㉔代理人　弁理士　村井　卓雄

明細書

1．発明の名称

金属表面処理組成物および保護皮膜形成方法

2．特許請求の範囲

1．アルカリ性水溶液中に、亜鉛及び／またはアルミニウムに皮膜を形成するに適した濃度の6価クロムと、3価クロムと、少なくとも20ppmの3価クロムを溶液中に溶解保持するに充分な錯化剤を少なくとも1種類以上含有することを特徴とする金属表面処理組成物。

2．溶液のpHが12以上であり、6価クロムの濃度が少なくとも8ppmであることを特徴とする請求項1記載の金属表面処理組成物。

3．6価クロムの濃度が15ppmないし60ppmである請求項1から2までのいずれか1項記載の金属表面処理組成物。

4．溶液中に溶解保持された3価クロムの濃度が30ppmないし700ppmである請求項1又は2記載の金属表面処理組成物。

5．溶液中に溶解保持された3価クロムの濃度が100ないし400ppmである請求項4記載の金属表面処理組成物。

6．pHが少なくとも12である請求項1から5までのいずれか1項記載の金属表面処理組成物。

7．10ないし80g／ℓの苛性ソーダによってアルカリ性にされた請求項1から6までのいずれか1項記載の金属表面しょり組成物。

8．錯化剤が水酸基とカルボキシル基を含む有機化合物であり、その含有量が0．2ないし10g／ℓである請求項5記載の金属表面処理組成物。

9．前記有機化合物が、クエン酸、ヘプトン酸およびグルコン酸から選択される請求項8記載の金属表面処理組成物。

10．錯化剤が0．5ないし10g／ℓのアミンカルボン酸を含有する請求項8または9記載の金属表面処理組成物。

11．アミンカルボン酸がニトリロ三酢酸及び

エチレンジアミン四酢酸から選択される請求項10記載の金属表面処理組成物。

12．請求項1から11までのいずれか1項記載の水溶液と亜鉛、アルミニウムもしくはこれらの1種以上の、合金表面に保護皮膜を形成することを特徴とする保護皮膜形成方法。

13．表面が亜鉛アルミニウム合金表面を含む請求項12記載の保護皮膜形成方法。

14．亜鉛表面及び亜鉛アルミニウム合金表面に保護皮膜を形成する請求項13記載の保護皮膜形成方法。

3．発明の詳細な説明

（産業上の利用分野）

本発明は亜鉛表面と例えば亜鉛アルミニウム合金のようなアルミニウム含有表面を同一処理ラインで処理するのに適した金属表面処理組成物および保護皮膜形成方法に関するものである。

（従来の技術）

3価クロムイオンを含有するアルカリ性クロメート溶液でアルミニウム及び通常のアルミニウム合金に化成皮膜を形成することは公知である。すなわち、英国特許第441，088号に記載された方法には、炭酸ナトリウム、クロム酸ナトリウムとリン酸一水素ナトリウムもしくは炭酸クロムなどの第3成分とを含有する水性組成物を金属と接触させることが記載されている。この方法は工業的操業では、炭酸ナトリウム、クロム酸ナトリウム、及び酸化クロムを含有する高温の水溶液中に長時間浸漬する方法で実施されている。6価クロムの典型的な濃度は約13g／ℓ CrO_3であるが、溶液を酸化クロムで飽和したとしても溶液のpHが高いと3価クロムの溶解度は極めて低いので、溶存3価クロムの濃度は極めて低く、1ppmのオーダーである。この方法では、アルミニウムと3価クロム酸化物からなると思われる比較的厚い皮膜が形成される。

（発明が解決しようとする課題）

上記方法の欠点は多い。皮膜の外観が、例えばまだらな緑及び／又は茶であり、一定しない。処理には、典型的には、90ないし100℃で5

分間の浸漬が必要であり、また溶液中の6価クロムの濃度が高いために、コストが嵩む排水処理が必要になる。これらの欠点のために上記方法のアルミニウムへの適用性は厳しく制限され、また亜鉛表面への適用は実際的でない。

英国特許第899599号においては、6価クロムおよび3価クロムを含有する高酸性（pH0．2ないし2．8）の溶液による処理によって亜鉛及び通常の亜鉛合金に実質的に無色の皮膜を形成する提案がなされている。典型的6価クロム濃度は三酸化クロムで10g／ℓである。この方法では溶液の酸性が高いために、溶液の腐食性が非常に高く、プラント材料の選択が制約される。酸性溶液はフッ化物を含有していなければアルミニウムに対して有効ではないので、上記方法をアルミニウム処理に満足に使用することができず、一方、酸フッ化物の使用は亜鉛に対して実操業上不満足である。

亜鉛および通常の亜鉛合金をアルカリ性条件で処理する方法が英国特許第1042108号に記載されている。この方法では、pHが11以上で、周期率表の1族以外の金属を含有し、そしてクロメートを含有しないアルカリ性水溶液と亜鉛表面を接触させている。多くの実施例には鉄、コバルトまたはマグネシウムなどの金属の使用例が示されているが、3価クロムは使用可能な金属として言及されている。6価クロムは亜鉛表面への所望皮膜形成の妨害になると言われており、6価クロムの使用は特に排除されている。

通常の亜鉛合金には実質的にアルミニウムが含まれておらず、また通常のアルミニウム合金には実質的に亜鉛が含まれていない。しかし、最近、亜鉛とアルミニウムを実質量含有する亜鉛アルミニウム合金が開発された。典型的な亜鉛アルミニウム合金は97％亜鉛および3％アルミニウムから30％アルミニウムまでのものである。この種の合金で特に典型的なものは5％アルミニウム－95％亜鉛、および55％アルミニウム－45％亜鉛である。溶融浸漬亜鉛めっき鋼やその他のめっき鋼の製造において、これらの亜鉛アルミ

ニウム合金と通常の亜鉛および亜鉛合金とを同一ラインで製造することがある。両種の表面に対して有効性が高い処理法を提供し、例えば亜鉛または亜鉛アルミニウム合金がめっきされた鋼帯を同一処理ラインで処理できることが望まれる。しかし、現存の方法および組成物はいずれもこの要請を満足することができなかった。

（課題を解決するための手段）

本発明に係るアルカリ性水溶液は、亜鉛またはアルミニウムに皮膜を形成するに適した濃度の６価クロムと、３価クロムと、少なくとも２０ｐｐｍの３価クロムを溶液中に溶解保持するための錯化剤を少なくとも一種類以上含有するものである。溶液のｐＨは通常１２以上である。錯化剤が存在しない場合は溶解３価クロムの飽和値は１ｐｐｍのオーダーである。したがって、本発明における溶解３価クロムの量は、例えば英国特許第４４１０８８号よりもかなり高い。

６価クロムは適切な可溶性クロム酸塩の形態で添加すればよいが、アルカリ金属クロム酸塩の

３価クロムを３価クロム化合物として添加するかわりに、６価クロムを処理に必要量以上に添加し、過剰の６価クロムを還元して所望量の３価クロムと６価クロムの混合物を生成させることにより処理溶液を作ることも可能である。この還元は通常酸性条件下で実施する必要があるので、アルカリは還元の後に添加してｐＨを調整する。還元は、例えば、通常溶液に適当な有機還元剤を添加する公知の方法で行なわれる。３価クロムの濃度が３０ｐｐｍよりも低いと、皮膜の生成速度が遅くて不充分であるので、実操業では一般に５０ｐｐｍ以上の濃度とすべきである。通常の濃度は５０ｐｐｍを越え、例えば１００－５００ｐｐｍである。濃度をより高く、例えば７００ｐｐｍに増加させる利点は一般にはない。

溶液のｐＨは１２を越えないと処理速度が遅くなるために、ｐＨは１２以上とする必要がある。実操業では溶液のｐＨは通常少なくとも１２．５である。適切な非妨害性アルカリを添加することによってこの高いｐＨを得ることができ

形態で添加することが好ましい。

６価クロムの濃度が低すぎると、皮膜が形成されないかあるいは皮膜による防食が不十分になる。一般に濃度は少なくとも８ｐｐｍである必要がある。次に、濃度が高すぎると、溶液の支配条件では、溶液が金属と反応して保護皮膜を形成するより溶液は優先して金属を不働態化する作用が表われる。一般には濃度は７５ｐｐｍ以下とするべきであり、好ましくは１５から６０ｐｐｍの範囲で最良の結果が得られる。

３価クロムは適切な可溶性３価クロム化合物の形態で添加すればよいが、一般には３価クロム塩の形態で添加される。得られた皮膜は通常水洗されるが、腐食問題を起こさない陰イオンの塩を使用することが好ましい。３価クロムの塩は好ましくは、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩および酢酸塩から選択される。ハロゲン化物、特に塩化物は使用するべきではない。炭酸塩は使用してもよいが、酸性溶液に添加し、その後にアルカリを添加するべきである。

る。ケイ酸ナトリウムはある種の金属表面、特にアルミニウム表面を不働態化して処理を妨害する。リン酸ナトリウムは併用可能であるが、高価になる。炭酸ナトリウムは若干のアルカリには使用可能であるが、それだけではｐＨを充分に高くすることはできない。したがって、好ましいアルカリは水酸化カリウムまたは、特に水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物である。この量は一般には１０ｇ／ℓ以上、８０ｇ／ℓ以下である。添加量が多すぎると溶液は亜鉛およびアルミニウム表面に皮膜を形成するよりもこれら表面を激しく侵食する。

３価クロムを溶液中に適当量溶存させるために錯化剤を使用することができるが、このような錯化剤の種類は多い。しかしながら、錯化剤の一部または全部が水酸基およびカルボキシル基の両方を含む有機化合物であると、最良の結果が得られる。このような化合物の一つはクエン酸であるが、本発明で使用する好ましい化合物はヘプトン酸およびグルコン酸であり、これらは通常そのナ

トリウム塩の形態で添加する。

他の好ましい形態の錯化剤はアミンカルボン酸形態であり、これは通常オキシカルボン酸形態と組み合わせられる。アミンカルボン酸形態で含有させると処理効率が増大して、侵食がより均一になり、またより均質な保護皮膜が形成される。この形態の好ましい錯化剤はニトリロ三酢酸およびエチレンジアミン四酢酸（ＮＴＡおよびＥＤＴＡ）である。これらの錯化剤はナトリウム塩として添加することが好ましい。

錯化剤の合計量は所望量の３価クロムを溶液中に溶存させるのに充分な量でなければならないが、通常は過剰に存在させる。オキシカルボン酸錯化剤の量は理論量を越えることが好ましく、一般には０．２ないし１０ｇ／ℓの範囲内にある。アミンカルボン酸の場合は、適切な量は０．５ないし１０ｇ／ℓである。なお、こらの濃度はナトリウム塩としての量である。

水溶液の調整は、個々の成分を水に溶解して行なうことができるが、３価クロム化合物、６価クロム化合物および１種以上の錯化剤を含有する原液を水に希釈してもよい。又アルカリはこの濃縮物（原液）に含有させるかもしくは別途添加することができる。適切な原液の固形含有量は１５ないし４０％であり、典型的には２５ないし３５％である。原液は実際の処理液について記述したのと同じ割合で活性成分を含有してもよい。この場合は、適当量の水で希釈するだけで実際の処理液を作ることができる。

本発明は、亜鉛、アルミニウムまたはこれらのいずれか一方もしくは両方の合金、特に亜鉛アルミニウム合金、である金属の表面に保護皮膜を形成するに際し、この表面を既述の水溶液と接触させることによる保護皮膜形成方法を含む。本発明は、例えば亜鉛のように、１種の金属表面上に本発明方法を実施することができるが、異種の金属表面を同時にあるいは逐次処理する場合、例えば亜鉛と亜鉛アルミニウム合金の両方を同時に、あるいは通常は逐次処理する場合に特別の価値がある。したがって、溶融亜鉛めっき鋼帯あるいは

亜鉛アルミニウム合金めっき鋼帯を処理する場合に、意図的に使用溶液の濃度及び各成分含有量を変えなくともよい。

接触はスプレーまたは浸漬で実施される。接触時間は通常非常に短く、例えば５ないし１５秒でよいが、３価クロム濃度または温度が比較的低いときは例えば１分以下のより長時間の接触を行なってもよい。溶液の温度は通常７０℃未満であり、一般に４０ないし６０℃の範囲である。処理前の金属の温度は３０ないし５０℃であり、しばしばおよそ４０℃である。

一般に、皮膜は通常スプレー法で水洗される。好ましくは次にクロメート溶液で後処理する。後処理液としては英国特許第１０８４４７８号に記載のものが好ましい。次に、乾燥を行なう。

皮膜の耐食性は良好であるので、皮膜のままでもよいが、通常塗装下地として使用される。塗料は従来の無色用のものあるいは着色用のものでよい。

（実施例）

実施例　１

水酸化ナトリウム	７０	ｇ／ℓ
$Cr(NO_3)_3 9H_2O$	２	ｇ／ℓ
$K_2Cr_2O_7$	０．２	ｇ／ℓ
$NTA.Na_3$	５	ｇ／ℓ
ヘプトン酸ナトリウム	２	ｇ／ℓ

からなる実際の処理に使用する組成物を調製した。

上記組成物を溶融亜鉛めっき又は亜鉛アルミニウム合金（５％アルミニウム、９５％亜鉛）めっきを施した鋼帯に、５０℃で１５秒間スプレー法で適用した。皮膜をスプレー水洗し、そして乾燥した。次に、エポキシプライマーとシリコン系ポリエステル上塗り塗料で塗装を行なった。塗装板をＡＳＴＭ－Ｂ１１７に従い１５００時間塩水噴霧して試験した結果クロスカット部からの塗膜剥離は１ｍｍ未満であった。

実施例　２

$Cr(NO_3)_3 9H_2O$	１１４	ｇ／ℓ

$K_2Cr_2O_7$	3	g／ℓ
NTA.Na_3	75	g／ℓ
ヘプトン酸ナトリウム	25	g／ℓ
NaOH	110	g／ℓ
H_2O	1000部にする量	

から原液を作った。

この原液を１５g／ℓの割合で水に希釈し、ＮａＯＨを１５g／ℓの割合で添加して処理液を調製した。

（発明の効果）

本発明法は、溶融浸漬亜鉛めっき鋼やその他のめっき鋼の製造において、これらの亜鉛アルミニウム合金と通常の亜鉛および亜鉛合金の両種の表面に対して有効性が高いために、例えば亜鉛または亜鉛アルミニウム合金がめっきされた鋼帯を同一処理ラインで処理できる。

特許出願人　ブレント　ケミカルス　インターナショナル
ピーエルシー
特許出願代理人　　弁理士　村井　卓雄